

copolymerized with 2,2-bis[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane at 1.0-25.0 mol% per acid component of the above-mentioned polyester component described in (a).

DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

The present invention is concerned with a new polyester-type composite fiber with crimp properties having excellent crimp properties, and having excellent crimp maintenance.

Many processes for manufacturing a composite fiber with latent crimp properties, involving the combination and spinning of one type of polymer with another type of polymer having a different shrinkage level, have been invented. Examples of the conventional process include a process involving the combination and spinning of one type of polyester with another type of polyester having a different polymerization degree and a process involving the combination and spinning of a polyester, copolymerized with a bifunctional or trifunctional compound, with a homopolyester. Examples of the copolymer component include dicarboxylic acids such as isophthalic acid and adipic acid and diols such as para- β -dihydroxyethoxybenzene described in Japanese Kokai Patent No. Sho 47[1972]-9806.

The long fibers with the latent crimp properties obtained by the above-mentioned process involving combination and spinning had to obtain large crimp numbers and to have both excellent crimp properties and excellent crimp maintenance when the fiber was crimped to obtain bulky fibers or when a fabric made with the fibers was crimped to obtain a bulky fabric. When extended fibers were crimped to obtain bulky fibers used to obtain a fabric, the fibers had to have good crimp elasticity to maintain the crimp properties under tension in the weaving or knitting process. When a fabric was crimped to obtain a bulky fabric, the fabric had to contain composite long fibers having good crimp properties to in turn obtain good crimp properties in the fabric under tension.

Neither conventional composite long fibers containing polyethylene terephthalate with a polyester copolymerized with isophthalic acid or with a polyester copolymerized with para- β -dihydroxyethoxybenzene had good crimp properties. Because neither one was crimped well, nor formed more than 30 crimps/cm at 180°C with 2 mg/d, it could not be used.

Research was conducted by the inventors to obtain a polyester-type of composite fiber, obtaining a large crimp number, especially 30 crimps/cm or more, and having both excellent crimp properties and excellent crimp maintenance, and the present invention was completed.

The present invention involves a composite fiber containing one type of polyester either parallel or eccentrically adhered to another type of polyester throughout the fiber structure, and is characterized by containing a polyester component with a polyethylene terephthalate repeating unit of at least 85 mol% or more, having the following structure:

(19) JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

(11) KOKOKU PATENT APPLICATION NO. SHO 51[1976]-37376

(43) Publication Date: October 15, 1976

(51) Int. Cl².: D01F 8/14

C08G 63/18

(52) Japanese Cl.: 42 D 12

26(5) D 122.2

Sequence No. for Office Use: 7206-47

No. of Inventions: 1 (Total of 6 pages)

(54) POLYESTER-TYPE COMPOSITE FIBER WITH CRIMP PROPERTIES

(21) Application No.: Sho 47[1972]-95740

(22) Application Date: September 26, 1972

Kokai No: Sho 49[1974]-54627

Kokai Date: May 28, 1974

(72) Inventor: Teruo Takiguchi
3-7032-34 Sakuragaoka, Nobeoka-shi

(72) Inventor: Yoshitsumi Shiroide
2-4920 Nakakawara-cho, Nobeoka-shi

(72) Inventor: [Illegible] Okamoto
2-3 Nakakawara-cho, Nobeoka-shi

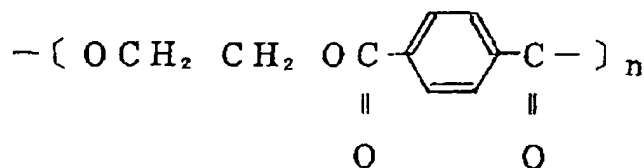
(72) Inventor: Akihiro Miyata
2-2-1 Asahi-cho, Nobeoka-shi

(71) Applicant: Asahi Kasei Kogyo K.K.
1-25-1 Hamadori, Dojima, Kita-ku, Osaka-shi

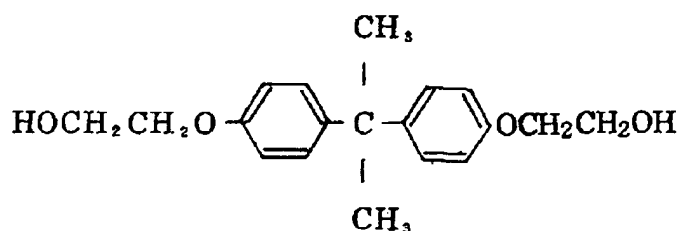
(74) Agent: Tadao Noma, and one other

CLAIMS

A polyester-type composite fiber with crimp properties, containing one type of polyester that is either parallel or eccentrically adhered to another type of polyester throughout the fiber structure, and characterized by containing (a) a polyester component with a polyethylene terephthalate repeating unit of at least 85 mol% or more and (b) another polyester component



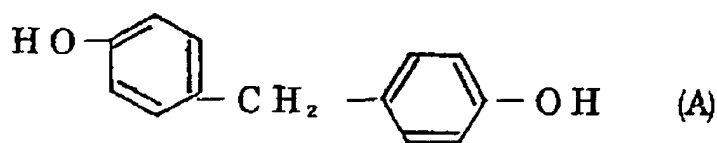
and another polyester component copolymerized with 2,2-bis[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane of the following structure:



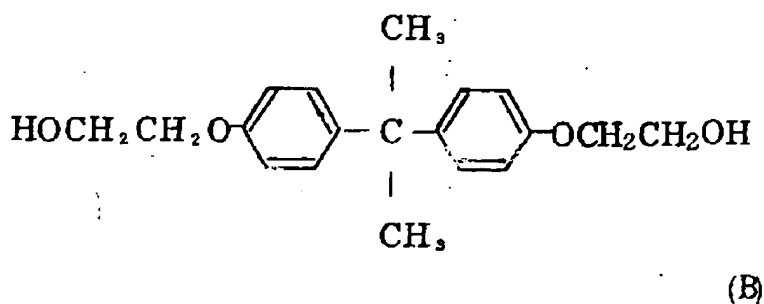
at 1.0-25.0 mol% per acid component of the above-mentioned polyester component.

The crimp properties of composite fiber basically depend on a difference in shrinkage between the components. Since the shrinkage of polyethylene terephthalate is known, it can be verified that the shrinkage of the copolymer (fiber) significantly affects the crimp properties. It is impossible to estimate the shrinkage of the copolymer (fiber) based on the structures of the copolymer components. The shrinkage of the actual fiber has to be measured. Whether it is easy to obtain a copolymer or not, or whether it is stable, affects the manufacture of a composite fiber.

When the following compound (A):

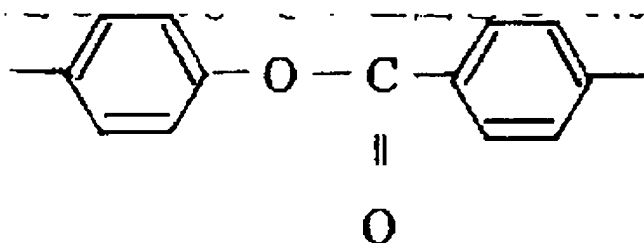


is compared with the following compound (B):

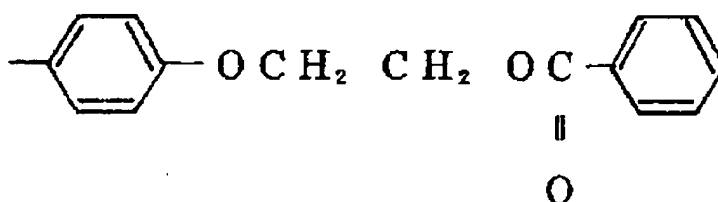


compound (B) of 2,2-bis [4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane used in the present invention has a better chemical reactivity than compound (A). Because an aromatic alcohol has a higher acidity than an aliphatic alcohol, it is more difficult to obtain an ester bond with the aromatic alcohol. Therefore, it is easier to obtain a copolymer with compound (B).

It is assumed that the chemical structure of compound (A) is more stable. The reason is that compound (A) contains an aromatic ester bond of the following:

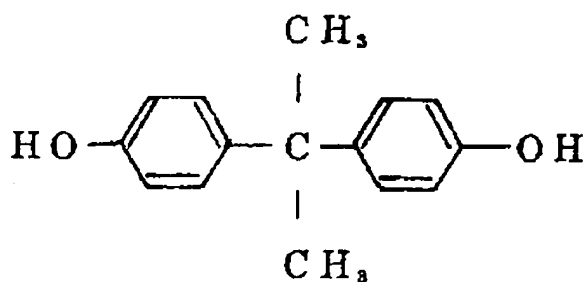


while compound (B) contains an aliphatic/aromatic ester of the following structure:



The aromatic ester has a better thermal stability than the aliphatic ester.

The compound (A) polymer has the following as an example of the copolymer:



Acetic acid is obtained using the acetyl unit of phenol as a monomer while carrying out the reaction. This produces ethylene glycol, causing the poor thermal stability of the polymer or causing browning, which is not suitable as a fiber. This polymer is chosen as a component of the composite fiber with crimp properties, having a specific effect, because the HEPP copolymer has a good thermal stability and high melt-viscosity. At 295°C, polyethylene terephthalate having

$\eta_{sp/c} = 0.72$ and a softening point of 260°C has a similar melt-viscosity to that of 10 mol% of the copolymer having $\eta_{sp/c} = 0.75$ and having a melting point of 233°C; it barely reduces the viscosity and is stable in the combination/spinning process. Neither isophthalic acid nor the adipic acid copolymer has the above-mentioned properties.

It is suitable to use 2,2-bis [4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane (referred to as HEPP below) for carrying out copolymerization at 1-25 mol%, especially 5-20 mol%, per acid component of the polyester. If it is used at less than 1 mol%, the long fibers of copolymerized polyester have a low shrinkage and there is a small difference in shrinkage between the long fibers of copolymerized polyester and the long fibers of the homopolyester. Therefore, composite long fibers containing both types of long fibers have such poor crimp properties that it cannot be used. If it is used at more than 25 mol%, the melting point of the copolymer is significantly reduced, and the heat resistance is reduced, making it unsuitable for combination/spinning. The softening point of the copolymer is proportional to the amounts of copolymer component. The softening point is reduced as the amounts are reduced. The proportion depends on the type of copolymer component. The different copolymers consisting of 10% mol, 20 mol%, 25 mol%, and 30 mol% of HEPP have a softening point of 233°C, 216°C, 202°C, and 188°C. Polyethylene terephthalate has a softening point of 260°C. The spinning temperature is suitably 290-300°C.

The spinning temperature for a composite long fiber of the present invention depends on the amount of polyethylene terephthalate. 20 mol% of the copolymer is suitably spun at 80°C higher than the softening point. Both components must have equal melt-viscosity levels in the aperture of the spinning nozzle to prevent bending of the fibers, which affects the yield of long fibers in the combination/spinning process. The melt-viscosity of the polymer is reduced as the melting point is increased. At 300°C, the melt-viscosity of the polymer having a softening point of 216°C tends to be lower than that of another polymer at 300°C having a softening point of 260°C. The polymerization degree of the Co-PET (polyethylene terephthalate copolymer) is increased. The reduction of viscosity in the melting process corresponds to the difference between the spinning temperature and softening point of the polymer. A copolymer having a lower softening point is less suitable for combination/spinning than the HEPP copolymerized at more than 25 mol% and having a softening point of lower than 200°C; when the difference between the softening point and spinning temperature is more than 100°C, this is not suitable for combination/spinning.

A polyester copolymerized with HEPP is obtained by adding HEPP as a glycol when a primary polymer or monomer is obtained by carrying out the reaction of a carboxylic acid or its lower alkyl ester with the glycol. Antimony oxide, phosphorous acid, or titanium oxide, used to obtain the conventional type of polyester as an additive to accelerate the reaction or to stabilize the polymer, may be used while carrying out the reaction.

A composite fiber having crimp properties of the present invention is obtained in the conventional combination/spinning process, in which one type of polyester component is either parallel or eccentrically adhered to another type of polyester component throughout the length of the fiber, and is extruded from one aperture of a spinning nozzle. Both components may be either parallel or eccentrically (core/sheath) arranged to obtain excellent effects of the present invention. Both polyester types may be extruded in an equivalent weight ratio. However, the weight ratio of each component may vary.

The non-extended composite fiber obtained in the above-mentioned process is extended and thermoset in the conventional process for manufacturing polyester fibers. The extended fiber is three-dimensionally crimped when it is treated with hot water, boiling water, steam, or modified hot air. A heat treatment may follow the extension process.

Because a composite fiber of the present invention contains a polyester copolymerized with 2,2-bis [4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane as a component, it has a large number of crimps. The composite long fiber has good latent crimp properties and good crimp maintenance, and is soft.

The present invention is explained with application and comparative examples. Crimp number, crimp percentage, and crimp elasticity, described in the application and comparative examples, were obtained by the following measurements.

Crimp number: Crimp number (25 mm), contained in a crimped yarn (length: about 20 cm) under a tension of 2 mg/d, were counted.

Crimp percentage, crimp elasticity: The entire length l_0 of crimped yarn (length: about 20 cm) with a load of 2 mg/d was measured. After applying a load of 500 mg/d and leaving undisturbed for 30 seconds, the overall length l was measured. Immediately after the measurement, the load of 500 mg/d was replaced with a load of 2 mg/d, and the yarn was left undisturbed for 2 minutes. The overall length l_0' was measured.

$$\text{Crimp percentage} = (l - l_0) / l \times 100 (\%)$$

$$\text{Crimp elasticity} = (l - l_0') / (l - l_0) \times 100 (\%)$$

Reduced viscosity of the polymer $\eta_{sp/c}$ was obtained by measurement with a 1% solution of o-chlorophenol at 35°C.

Parts: parts by weight

APPLICATION EXAMPLE 1

Dimethyl terephthalate (20.0 parts), ethylene glycol (14.0 parts), 2,2-bis [4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] propane (3.25 parts), manganese acetate dihydrate (0.0097 part), and antimony trioxide (0.0080 part) were introduced into an experimental autoclave. While distilling methanol produced in the process, this was heated at 180-230°C and stirred for 3.5 hours. After removing methanol, an ethylene glycol suspension containing titanium oxide (0.10 part) and ethylene glycol solution containing phosphorous acid (0.0035 part) were added. While gradually increasing the temperature and vacuum, the majority of ethylene glycol was removed, followed by carrying out polymerization under a reduced pressure of 0.5-0.3 mm Hg at 280°C for 1.5 hours. Polymer (2) having a softening point of 233°C and reduced viscosity of 0.76 was obtained.

10 mol% of HEPP in relation to dimethyl terephthalate

Polymerization was carried out in the same process as the above-mentioned process except for adding different amounts of HEPP to obtain polymer (1) (5 mol% of HEPP). Polymer (1) had a softening point of 245°C and reduced viscosity of 0.73. The properties are shown in Table 1.

Table 1

Polymer	Amounts of HEPP added	Softening point	Reduced viscosity
1	5 mol%	245°C	0.73
2	10 mol%	233°C	0.76

Polymer (1) or (2) was spun out with polyethylene terephthalate (weight ratio 1:1), obtained by carrying out polymerization in the conventional process and having a softening point of 260°C and reduced viscosity of 0.72, at 287°C from one aperture of a spinning nozzle. A non-extended fiber containing polymer (1) or (2) parallel-adhered to polyethylene terephthalate (120 d/10 f) was obtained. The non-extended yarn was extended on a hot plate at 100°C to obtain a magnification of 4.0. The extended fiber (single fiber) was applied with a load of 2 mg/d, followed by dry-heating at 180°C for 10 minutes, or by soaking in boiling water for 10 minutes. The crimp properties of each crimped fiber are shown in Table 2. Single fiber: 3 d.

Table 2

Composite long fiber	Composition	Crimp properties			Note
		Crimp number/25 mm	Crimp percentage (%)	Crimp elasticity (%)	
i	Polymer 1/ PET	106	14.6	46	180°C x 2 mg/d
ii	Polymer 2/ PET	142	19	32	180°C x 2 mg/d dry-heating
iii	Polymer 3/ PET	41	43.5	77	boiling

Table 3 shows the crimp properties obtained by applying a variety of loads while crimping composite long fiber ii.

Table 3

Load applied while crimping (mg/d)	Crimp properties			dry-heating at 180°C
	Crimp number/25 mm	Crimp percentage (%)	Crimp elasticity (%)	
1	168.5	22	35	
2	142.6	19	32	
4	112	11	38	
6	57.6	4	47	
8	2	0	0	

COMPARATIVE EXAMPLE 1

A polymer obtained by carrying out the copolymerization of isophthalic acid (10 mol%) with terephthalic acid and having a softening point of 234°C and reduced viscosity of 0.69 was adhered to polyethylene terephthalate (softening point: 260°C, reduced viscosity: 0.72) (1/1 ratio) and spun to obtain a non-extended fiber (120 d/10 f). This was extended on a hot plate at 100°C to obtain a magnification of 4.0, followed by dry-heating at 180°C for crimping. When a load of 1 mg/d or more was applied while crimping, no crimp was obtained. When no load was applied, 38 crimps/25 mm was obtained.

When soaking in boiling water for 10 minutes, 19 crimps/25 mm, crimp percentage of 24.6%, and crimp elasticity of 41% were obtained.

APPLICATION EXAMPLE 2

The same process described in Application Example 1 was used except for adding different amounts of HEPP, and carrying out polymerization on a pilot scale. Polymers (3)

copolymerized with 8 mol% of HEPP, (4) copolymerized with 15 mol% of HEPP, (5) copolymerized with 20 mol% of HEPP, and (6) copolymerized with 30 mol% of HEPP were obtained. Table 4 shows the softening point and reduced viscosity of each polymer.

Table 4

Polymer	Amounts of HEPP used for copolymerization	Softening point	Reduced viscosity
1	5 mol%	245°C	0.73
2	10 mol%	233°C	0.76
3	8 mol%	239°C	0.73
4	15 mol%	224°C	0.75
5	20 mol%	216°C	0.75
6	30 mol%	188°C	0.78

Each copolymer (1)-(6) was spun out with polyethylene terephthalate (at a 1:1 ratio) having a softening point of 260°C and reduced viscosity of 0.72, and obtained in the conventional polymerization process from one aperture of a spinning nozzle at 295°C at 29 g/min. Non-extended fibers (380 d/48 f) containing each polymer parallel-adhered to polyethylene terephthalate were obtained. The non-extended fiber was extended on a hot plate at 120°C with a hot roll at 80°C to obtain a magnification of 3.8, followed by thermosetting. An extended fiber (100 d/48 f) was obtained. Extended fiber (single fiber): 2 d. The extended fiber was applied with a load of 2 mg/d, then dry-heated at 180°C for 5 minutes. Table 5 shows the crimp properties.

Table 5

Composite long fiber	Composition	Crimp properties		
		Crimp number/cm	Crimp percentage (%)	Crimp elasticity (%)
i	Polymer 1/ PET	13	1	51
ii	Polymer 2/ PET	33	5	65
iii	Polymer 3/ PET	59	23	39
iv	Polymer 4/ PET	75	19	43
v	Polymer 5/ PET	38	20	33
vi	Polymer 6/ PET	23	15	31

COMPARATIVE EXAMPLE 2

A polymer obtained by carrying out the copolymerization of para- β -dihydroxyethoxybenzene (5 mol%) and having a softening point of 245°C and reduced viscosity of 0.75 was combined and spun out with polyethylene terephthalate (softening point: 260°C, reduced viscosity: 0.72) as in Application Example 1 at a 1/1 ratio to obtain a non-extended fiber (76 d/10 f).

This was extended on a hot plate at 120°C to obtain a magnification of 3.80, followed by dry-heating at 180°C for crimping. When a load of 4 mg/d was applied while crimping, a result of 2 crimps/25.4 mm was obtained. When a load of 2 mg/d was applied, a result of 5 crimps/cm was obtained.

When soaking in boiling water for 10 minutes, a crimp number of 5 crimps/cm, crimp percentage of 8%, and crimp elasticity of 68% was obtained.

Language Services Unit

Phoenix Translations

March 19, 2002

特 許 公 報

④ 公告 昭和 51 年(1976) 10 月 15 日

庁内整理番号 7206-47

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑤ ポリエステル系捲縮性複合繊維

② 特 願 昭 47-95740

② 出 願 昭 47(1972) 9月 26日

公 開 昭 49-54627

④ 昭 49(1974) 5月 28日

⑦ 発 明 者 滝口照夫

延岡市桜ヶ丘 3 の 7032 の 34

同 城出嘉積

延岡市中川原町 2 の 4920

同 岡本利翁

延岡市中川原町 2 の 3

同 宮田明広

延岡市旭町 2 の 2 の 1

⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通 1 の 25 の 1

⑦ 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外 1 名

⑥ 特許請求の範囲

1 互いに異なる 2 種のポリエステルが繊維の全長にわたって相互に並列的若しくは偏心的に配置密着している複合繊維において、

(a) 一方の成分は少なくとも 85 モル%以上のポリエチレンテレフタレート繰返し単位を有するポリエステルであり、

(b) 他方の成分は上記(a)のポリエステル中の酸成分に対して 1.0 ~ 25.0 モル%の 2,2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパンが共重合されているポリエステルである

ことを特徴とするポリエステル系捲縮性複合繊維。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル系重合体から成る豊富な捲縮と良好な捲縮発現力および捲縮保持力を有する新規なポリエステル系捲縮性複合繊維に関するものである。

従来、収縮性の異なる 2 種以上の重合体を複合紡糸することによつて潜在捲縮性を有する複合繊維を製造する方法については、例えば重合度の異なるポリエステル同志の複合紡糸や、2 官能・3 官能性化合物を共重合させたポリエステルとホモポリエステルとの複合紡糸などで数多くの提案がなされており、その中でも代表的な共重合成分としてはイソフタル酸・アジピン酸などのジカルボン酸や特開昭 47-9806 号において開示されいるパラ- β -ジヒドロキシエトキシベンゼンなどのジオールを挙げることができる。

之らの複合紡糸によつて得られた潜在性捲縮長繊維を糸のままの状態とが編織物とした状態で捲縮を発現させる処理を行なつて嵩高糸または嵩高編織物として利用するためには捲縮複合長繊維が豊富な捲縮数と共に良好な捲縮発現力、捲縮保持力を備えていなければならない。すなわち、延伸糸を捲縮発現処理して嵩高糸として編織物とする場合には編立、製織などの工程で受ける張力を受けながら捲縮性を保つために良好な捲縮弾性率を持つていことが必要であり、編織物の形で捲縮発現処理を行なつて嵩高編織物とする場合には編織物の組織内で糸が受ける張力に抗して捲縮が発現するためには良好な捲縮発現力を持つてい複合長繊維が必要である。

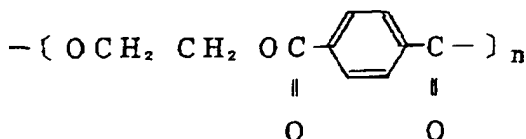
しかし従来のイソフタル酸共重合ポリエステルやパラ- β -ジヒドロキシエトキシベンゼン共重合ポリエステルとポリエチレンテレフタレートとの複合長繊維では捲縮特性が劣り、特に捲縮発現力が小さく、乾熱 180℃、2^{1/2}h 発現処理時の捲縮数が 30 個/cm を超えるものが無く、之らの用途に使用することは不可能であつた。

本発明者らは豊富な捲縮量と良好な捲縮発現力、捲縮保持力を持つポリエステル系複合繊維、特に捲縮数が 30 個/cm よりも多い複合繊維を得るために研究を重ねた結果、本発明に到達した。

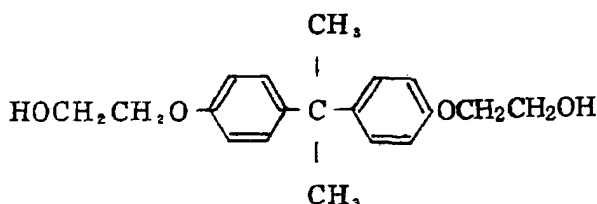
すなわち、本発明者らは互いに異なる 2 種のポ

3

リエステルが繊維の全長にわたって互いに密着し、並列的あるいは偏心的に配置されている複合繊維において一方の成分が少なく共85モル%の

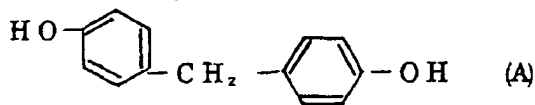


で示される繰返し単位を有するポリエステルであり、他方の成分が上記ポリエステルの酸成分に対して1.0～25.0モル%の2,2-ビス〔4-
(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン

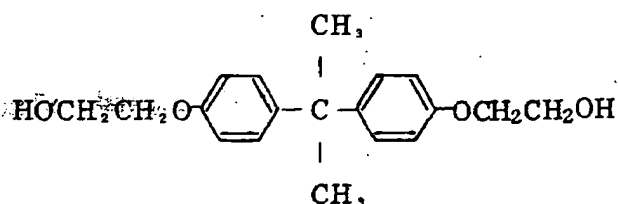


を共重合したポリエステルであることを特徴とするものである。

一般に複合繊維の撓縮特性は複合成分の収縮率の差によって大略決定するものであるとされている。本発明の場合に、ポリエチレンテレフタレートについては収縮率などはよく知られているので共重合ポリマー(糸)の収縮率が撓縮特性に大きく影響すると言うことができる。しかし共重合ポリマー(糸)の収縮率は共重合成分の構造式から推定することは不可能であり、実際に繊維を造つてその収縮率を測定するのなければ知る方法がない。また複合繊維を造る際には共重合ポリマーを製造することの難易、安定性なども大きいファクターをなしている。



と



とを比較すると、本発明において使用している2・2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、すなわち(B)化合物の方が化

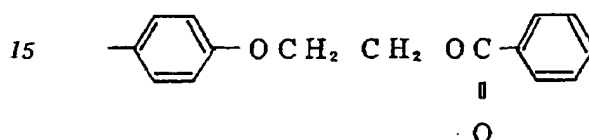
4

学反応性が遙かに大きい。芳香族アルコールは脂肪族アルコールと比較して酸性が高く、エステル結合を作り難い。従つて共重合ポリマーは化合物(B)の場合の方が造りやすい。

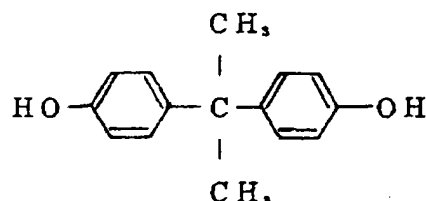
次に共重合ポリマーの安定性について述べると、化学構造から観ると化合物(A)の共重合体の方が安定であると推定される。その理由としては芳香族エステル結合 $\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O} \text{—} \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—}$ が化合

物

(A)の共重合体に入っている。之に対して化合物(B)の共重合体には脂肪族・芳香族エステル



がある。一般に熱安定性は芳香族の方が脂肪族よりも大きい。



共重合ポリマーの例から化合物(A)共重合ポリマーを推定すると、モノマーとしてフェノールのアセチル体を用いるために反応途中において酢酸が発生し、このものがジエチレングリコールを発生する原因となりポリマーの熱安定性が悪く、場合によっては黄変を起こすので繊維として使用するには適さない。このポリマーを独特の効果を生む複合撓縮繊維の1成分として選ぶのはHEPP共重合体が熱安定性に優れ、熔融粘度が大きいことによる。例えば $\eta_{sp}/c = 0.72$, 軟化点260℃のポリエチレンテレフタレートと $\eta_{sp}/c 0.75$, 軟化点233℃の10モル%共重合とは295℃において大略等しい熔融粘度を持ち、粘度低下も小さく安定した状態で複合—紡糸できる。このことはイソフタル酸やアジピン酸などの共重合体に(B)は認められない性質である。

2・2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン(以下、HEPPと略記する)の共重合割合はポリエステル中の酸成分に対して1～25モル%、好ましくは5～20モル%が良

い。1モル%以下では共重合ポリエステル単独長繊維の収縮率が低く、共重合ポリエステル長繊維とホモポリエステル単独長繊維との収縮率の差が小さいため両者の複合長繊維の捲縮特性が低いために実用に適しない。25モル%を超えると共重合体の軟化点の低下が大きく、耐熱性が低下し複合紡糸に不適當である。共重合ポリマーの軟化点は共重合成分の量に比例して直線的に低下し、この直線の傾きは共重合成分によつて決まる。例えば本発明のHEPPを10, 20, 25, 30モル%共重合させたポリマーの軟化点はそれぞれ233℃, 216℃, 202℃, 188℃である。ポリエチレンテレフタレートは260℃であるが、その紡糸温度は通常290~300℃である。

本発明の複合長繊維を紡糸する場合も紡糸温度はポリエチレンテレフタレートに合わせて設定されるが、共重合ポリマー例えば20モル%共重合ポリマーはその軟化点より80℃高い温度で紡糸することになる。複合紡糸では長繊維の収率に悪影響を与える紡口面での糸曲がりを押えるため紡口面での複合両成分の熔融粘度を等しくする必要がある。ポリマーの熔融粘度は熔融温度を上昇させるのに従つて低下するので、例えば軟化点216℃のポリマーの300℃での熔融粘度は、軟化点260℃のポリマーの300℃での熔融粘度より低くなりやすい。一般的にはCOPET(ポリエチレンテレフタレート共重合体)の重合度を上げておく。また熔融時の粘度低下も紡糸温度とポリマー軟化点との差が大きい程大きくなる。この両者が相俟つて共重合ポリマーの軟化点の低下と共に複合紡糸は急速に困難となる。特にHEPP共重合ポリマーの場合は共重合量が25モル%を超え、共重合ポリマーの軟化点が200℃より小さくなると紡糸温度との差が100℃を超え複合紡糸には不適當となる。

HEPPを共重合したポリエステルはカルボン酸またはその低級アルキルエステルとグリコールとの反応による単量体または初期重合体を得る際に、グリコール成分としてHEPPを添加する方法によつて作られる。反応時には反応促進、ポリマーの安定化、艶消しなどのために触媒および添加剤として従来のポリエステルの製造に使用される酸化アンチモン、亜リン酸や酸化チタンなどが

使用される。

本発明の捲縮性複合繊維の製造には2種類のポリエステル成分が繊維の全長にわたつて互に密着し、しかも並列的あるいは偏心的に配置されるように共通の紡糸孔から押し出し得るような従来より公知の複合紡糸方法によつて紡糸することができ、各成分は並列関係に配列されてもよく、また偏心的な鞘芯関係に配置されても本発明の効果は充分に発揮することができる。また2種類のポリエステルを等容量比で押し出してもよく、各成分の比を適当に変えることもできる。

以上のようにして得られた複合繊維の未延伸糸は通常のポリエステル繊維の製造に行なわれている方法で延伸および熱固定することができる。得られる延伸糸は熱水、沸水、水蒸気または改熱空気などで熱処理すると立体的な捲縮を発現する。この熱処理は延伸工程に引き続き連続的に行なうことも可能である。

上述のように本発明に成る複合繊維は2・2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパンを共重合させたポリエステルを1成分とするによつて非常に豊富な捲縮数を示すので手触わり、風合いが良く、且つ良好な捲縮発現力および保持力を備えた優れた潜在性捲縮複合長繊維である。

次に本発明を実施例および比較例によつて更に説明する。実施例、比較例において言う処の捲縮数、捲縮度、捲縮弾性度の測定方法は次の通りである。

捲縮数：長さ約20cmの捲縮糸を2mg/dの張力下において捲縮糸25mmの捲縮数を数える。

捲縮度、捲縮弾性度：長さ約20cmの捲縮糸に2mg/dの荷重を掛け、全長 l_0 を測定する。次に荷重500mg/dを加え、30秒間放置後、全長 l を測定する。この後直ぐに荷重を2mg/dに変え、2分間放置し、全長 l_0' を測定する。

$$\text{捲縮度} = \frac{l - l_0}{l} \times 100 (\%)$$

$$\text{捲縮弾性度} = \frac{l - l_0'}{l - l_0} \times 100 (\%)$$

ポリマーの還元粘度 η_{sp}/c は、0-クロロフエノールの1%溶液として35℃における測定値

である。

「部」は総べて重量部を表わす。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル20.0部、エチレングリコール14.0部、2・2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン3.25部、酢酸マンガニ水和物0.0097部、および三酸化アンチモン、0.0080部を精留塔を備えた実験室用オートクレーブに仕込み、生成するメタノールを留去しながら180~230℃に3時間30分攪拌下に加熱し、メタノールを留去後、酸化チタン0.10部のエチレングリコール懸濁液、亜リン酸0.0035部のエチレングリコール溶液を加える。徐々に温度を上げると共に真空度を上げて大部分のエチレングリコールを留去した後、280℃で0.5~0.3mmHgの減圧下に1時間30分重合を行なわせ、軟化点233℃、還元粘度0.76のポリマーを得る。これをポリマー(2)する。

HEPPのテレフタル酸ジメチルに対する割合は10モル%である。

* HEPPの添加量を変え、同様に重合させ、HEPP添加量が5モル%となるポリマー(1)を得る。軟化点および還元粘度はそれぞれ245℃、0.73であつた。第1表に物性を示す。

第 1 表

ポリマー	HEPP添加量	軟化点	還元粘度
1	5モル%	245℃	0.73
2	10モル%	233℃	0.76

ポリマー(1)あるいは(2)と通常の方法で重合した還元粘度0.72、軟化点260℃のポリエチレンテレフタレートとを同一の紡糸口金より量比1:1 287℃で紡出して、並列関係に密着している120d/10fの未延伸糸を得た。この未延伸糸を100℃のホットプレート上で4.0倍に延伸し、延伸糸(単糸)に2mg/dの荷重を掛け、180℃に10分間乾熱処理した場合および沸水中に10分間浸して得た撓縮糸の撓縮性を第2表に示す。この場合の単糸は3dであつた。

第 2 表

複 合 長 繊 維	組 成	撓 縮 特 性			備 考
		撓 縮 数 個/25mm	撓 縮 度 %	撓 弾 性 縮 度 %	
i	ポリマー(1)	106	14.6	46	180℃×2mg/d 乾熱処理
	PET				
ii	ポリマー(2)	142	19	32	180℃×2mg/d 乾熱処理
	PET				
iii	ポリマー(3)	41	43.5	77	沸水処理
	PET				

第3表に複合長繊維iiの撓縮発現処理時の荷重を変えた場合の撓縮特性を示す。

第 3 表

捲縮発現 時の荷重 mg/d	捲 縮 特 性		
	捲 縮 数 個/25mm	捲 縮 数 %	捲縮弾性度 %
1	168.5	22	35
2	142.6	19	32
4	112	11	38
6	57.6	4	47
8	2	0	0

乾 熱
180℃
処 理

比較例 1

実施例1と比較するため、イソフタル酸をテレフタル酸に対して10モル%共重合させた軟化点234℃、還元粘度0.69のポリマーを共重合ポリエステルとし、ポリエチレンテレフタレート（軟化点260℃、還元粘度0.72）と接合比 20
1/1で複合紡糸し、120d/10fの未延伸糸を得た。これを100℃のホットプレートで4.0倍に延伸し、180℃乾熱処理して捲縮を発現させた。捲縮発現処理時の荷重が1mg/d以上では捲縮の発現がなく、無荷重の場合に38個/25
25mmの捲縮があつた。

沸水中に10分浸した場合は捲縮数19個/25mm、捲縮度24.6%、捲縮弾性度41%であつた。

実施例 2

HEPPの添加量を変え、実施例1と同様に、ただしパイロットスケールで重合させ、HEPP共重合量が8, 15, 20, 30モル%となるポリマー(3), (4), (5), (6)を得た。第4表にポリマーの軟化点と還元粘度とを示す。

15

第 4 表

ポリマーNo	HEPP 共重合量	軟化点	還元粘度
1	5モル%	245℃	0.73
2	10 "	233℃	0.76
3	8 "	239℃	0.73
4	15 "	224℃	0.75
5	20 "	216℃	0.75
6	30 "	188℃	0.78

共重合ポリマー(1)~(6)と通常の方法で重合させた還元粘度0.72、軟化点260℃のポリエチレンテレフタレートとを同一の紡糸口金より量比1:1、吐出量29g/min、295℃で紡出し、30
並列関係に密着している380d/48fの未延伸糸を得た。この未延伸糸を80℃のホットロール、120℃のホットプレートで3.8倍に延伸、熱固定し100d/48fの延伸糸を得た。延伸糸(単糸)は2dであり、このものに2mg/dの
35 荷重を掛け、180℃に5分間乾熱処理した場合の捲縮特性を第5表に示す。

第 5 表

複 合 長 繊 維	組 成	捲 縮 特 性		
		捲 縮 数 個/cm	捲 縮 度 %	捲縮弾性度 %
I	$\frac{\text{ポリマー(1)}}{\text{PET}}$	13	1	51
II	$\frac{\text{ポリマー(2)}}{\text{PET}}$	33	5	65
III	$\frac{\text{ポリマー(3)}}{\text{PET}}$	59	23	39
IV	$\frac{\text{ポリマー(4)}}{\text{PET}}$	75	19	43
V	$\frac{\text{ポリマー(5)}}{\text{PET}}$	38	20	33
VI	$\frac{\text{ポリマー(6)}}{\text{PET}}$	23	15	31

比較例 2

実施例 1 と比較するためのパラ-β-ジヒドロ 20 に延伸し、180℃で乾熱処理して捲縮発現させキジエトキシベンゼンをテラフタル酸に対して、た。捲縮発現処理時の荷重が 4 mg/d の場合に 25 モル%共重合させた軟化点 245℃、還元粘度 個/25.4 mm、2 mg/d の場合に 5 個/cm の捲縮 0.75 のポリマーとポリエチレンテレフタレート があった。

(軟化点 260℃、還元粘度 0.72) と接合比

1/1 で複合紡糸し 76 d/10 f の未延伸糸を 25 捲縮度 8%、捲縮弾性度 68% であった。

これを 120℃のホットプレート上で 3.80 倍